



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111547701 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010399432.X

(22)申请日 2020.05.12

(71)申请人 湖南垚恒环境科技有限公司  
地址 410000 湖南省长沙市高新开发区汇  
智中路169号金导园A区11栋604室

(72)发明人 钟仁华 李威 蔡红春 陈荣  
彭诗阳

(51)Int.Cl.

C01B 32/05(2017.01)

B01J 27/24(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B22F 9/24(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

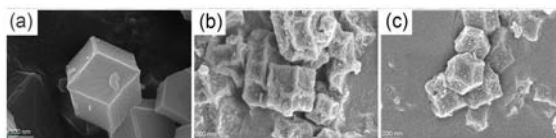
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料及其制备方法,该磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料包含磁性钴纳米颗粒和氮掺杂的多孔碳材料,磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料中。其制备方法包括以下步骤:六水合硝酸钴、二-甲基咪唑分别溶于甲醇中;将二-甲基咪唑溶液缓缓加入六水合硝酸钴溶液中并搅拌自结晶得到自牺牲模板;将自牺牲模板置于氮气中煅烧,得到磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料。本发明磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料的制备方法具有操作方便、合成简单、原料种类少、成本低、产量高等优点,适合于大规模的制备。



1. 一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,其特征在于,包含磁性钴纳米颗粒和氮掺杂的多孔碳;所述磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料中。

2. 根据权利要求1所述的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,其特征在于,所述磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料的比表面积 $335.52\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 一种如权利要求1或2所述的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、六水合硝酸钴、二-甲基咪唑分别溶于有机溶剂中;

S2、将步骤S1中的二-甲基咪唑溶液缓缓加入六水合硝酸钴溶液中并搅拌,得到紫色自牺牲模板(沸石咪唑骨架,ZIF-67);

S3、自牺牲模板置于氮气氛围中煅烧,得到磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料。

4. 根据权利要求3中所述的制备方法,其特征在于,所述六水合氯化钴与二-甲基咪唑的摩尔比为1:4。

5. 根据权利要求3中所述的制备方法,其特征在于,所述六水合氯化钴、二-甲基咪唑和有机溶剂的摩尔比为1:4:494。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为甲醇。

7. 根据权利要求3~6中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述搅拌的转速为 $100\text{r}/\text{min}\sim 200\text{r}/\text{min}$ ;所述搅拌的时间为20h。

8. 根据权利要求3~6中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述搅拌得到ZIF-67后还包括以下步骤:对搅拌后生成的产物进行离心、洗涤和干燥。

9. 根据权利要求8中所述的制备方法,其特征在于,所述离心的转速为 $3000\text{r}/\text{min}\sim 5000\text{r}/\text{min}$ ;

所述洗涤采用的是甲醇;所述洗涤的次数为3次~5次;

所述干燥在真空条件下进行;所述干燥的温度为 $60^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ ;所述干燥的时间为8h~12h。

10. 根据权利要求3~6中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述煅烧反应的起始温度为 $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,在氮气氛围中加热到 $300^\circ\text{C}$ 并保温1h,再继续升温至 $800^\circ\text{C}$ 并保温2h,再自然冷却。

11. 根据权利要求3~6中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述煅烧反应完成后还包括以下步骤:对煅烧反应完成后得到的反应产物进行洗涤、磁性回收和干燥。

12. 根据权利要求11中所述的制备方法,其特征在于,所述洗涤采用的是去离子水;所述洗涤的次数为3次~5次;

所述磁性回收采用的是商用磁铁;

所述干燥在真空条件下进行;所述干燥的温度为 $60^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ ;所述干燥的时间为8h~12h。

## 一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合材料领域,涉及一种空间限域材料,具体涉及一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 由金属纳米颗粒空间限域于多孔碳的复合材料由于其独特的异质结构和电子结构使其在催化领域具有极大的潜力。传统的过渡金属催化剂虽然活性较高,但是在非均相反应过程中会不可避免地在水中释放金属离子而造成二次污染。用稳定的碳材料对金属颗粒进行空间限域可以保持金属材料高活性的同时有效地解决金属析出的问题。金属有机骨架材料(MOF)是由金属离子/离子簇和有机配体组装的杂化材料,由于其具有三维有序的多孔结构,是限域金属纳米颗粒的理想载体。由于MOF中有机键和金属离子的弱配位,MOF材料往往水稳定性不高。将MOF材料用作自牺牲模板在惰性气体中煅烧可以生成多孔碳限域的金属基材料,同时衍生的材料继承了原有MOF的多孔性能。沸石咪唑骨架(ZIF-67)作为MOF材料的一个子类,含有丰富的氮元素,有利于煅烧过程形成氮掺杂结构且稳定金属纳米颗粒。现有的ZIF-67催化材料往往存在稳定性不好、催化活性不强、回收困难、制备过程复杂、难以大规模生产等问题。因此,如何全面改善现有ZIF-67中存在的问题和不足,获得一种稳定性能好、催化活性强、易回收且制备简单、原料种类少的ZIF-67材料,对于提高ZIF-67材料在催化应用中具有十分重要的意义。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种稳定性好、催化活性高、易回收的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,还提供了一种制备简单、原料种类少的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料的制备方法。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0005] 一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,包含磁性钴纳米颗粒和氮掺杂的多孔碳,所述磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料中。

[0006] 上述的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,进一步改进的,所述磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料的比表面积 $335.52\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0007] 作为一个总的技术构思,本发明还提供了一种上述的钴离子掺杂金属有机骨架材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1、六水合硝酸钴、二-甲基咪唑分别溶于有机溶剂中;

[0009] S2、将步骤S1中的二-甲基咪唑溶液缓缓加入六水合硝酸钴溶液中并搅拌,得到紫色自牺牲模板(沸石咪唑骨架,ZIF-67);

[0010] S3、自牺牲模板置于氮气氛围中煅烧,得到磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料。

[0011] 上述的制备方法,进一步改进的,所述六水合氯化钴与二-甲基咪唑的摩尔比为1:4。

[0012] 上述的制备方法,进一步改进的,所述六水合氯化钴、二-甲基咪唑和有机溶剂的摩尔比为1:4:494。

[0013] 上述的制备方法,进一步改进的,所述有机溶剂为甲醇。

[0014] 上述的制备方法,进一步改进的,步骤S2中,所述搅拌的转速为100r/min~200r/min;所述搅拌的时间为20h。

[0015] 上述的制备方法,进一步改进的,步骤S2中,所述搅拌得到ZIF-67后还包括以下步骤:对搅拌后生成的产物进行离心、洗涤和干燥。所述离心的转速为3000r/min~5000r/min;

[0016] 所述洗涤采用的是甲醇;所述洗涤的次数为3次~5次;

[0017] 所述干燥在真空条件下进行;所述干燥的温度为60℃~100℃;所述干燥的时间为8h~12h。

[0018] 上述的制备方法,进一步改进的,步骤S3中,所述煅烧反应的起始温度为10℃~30℃,升温速率为5℃/min,在氮气氛围中加热到300℃并保温1h,再继续升温至800℃并保温2h,再自然冷却。

[0019] 上述的制备方法,进一步改进的,步骤S3中,所述煅烧反应完成后还包括以下步骤:对煅烧反应完成后得到的反应产物进行洗涤、磁性回收和干燥。所述洗涤采用的是去离子水;所述洗涤的次数为3次~5次;

[0020] 所属磁性回收采用的是商用磁铁;

[0021] 所述干燥在真空条件下进行;所述干燥的温度为60℃~100℃;所述干燥的时间为8h~12h。

[0022] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0023] (1) 本发明提供了一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,包含磁性钴纳米颗粒和氮掺杂的多孔碳,所述磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料中。本发明中磁性钴纳米颗粒被完全限域于氮掺杂的多孔碳材料中,使得钴离子不易溶出,大大提高了材料的稳定性。与此同时,磁性的钴纳米材料使得材料极易被回收再利用,使得材料有广泛应用的潜力。

[0024] (2) 本发明的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料中具有良好的催化活性,在抗生素废水处理方面具有良好的应用前景。多孔碳材料继承了原有ZIF-67的多孔性能,使得内层限域的磁性钴纳米颗粒可以很好地与污染物分子接触并反应。氮掺杂的多孔碳可以很好地固定磁性钴纳米颗粒且促进电子传递以及传质过程。现有技术相比,本发明磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料具有稳定性好、活性高、易回收、重复利用率高等优点,能够实现对抗生素的高效降解,是一种可以被广泛采用、能够高效去除水体中抗生素的催化剂,具有很高的应用价值和商业价值。

[0025] (3) 本发明还提供了一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料的制备方法,合成了稳定性好、催化活性高、易回收、重复利用率高的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,具有操作方便、合成简单、原料种类少等优点,适合于大规模的制备。

## 附图说明

[0026] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述。

[0027] 图1为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800)、对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 以及对比例2中制得的氮掺杂多孔碳 (NC-800) 的扫描电镜图。其中 (a) 为ZIF-67, (b) 为Co@NC-800, (c) 为NC-800。

[0028] 图2为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800)、对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 以及对比例2中制得的氮掺杂多孔碳 (NC-800) 的X射线衍射图谱。其中 (a) 为ZIF-67, (b) 为Co@NC-800和为NC-800。

[0029] 图3为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800) 以及对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 的X射线光电子能谱图。其中, (a) 为总谱图, (b) 为Co2p, (c) 为C1s, (d) 为N1s。

[0030] 图4 (a) 为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800)、对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 以及对比例2中制得的氮掺杂多孔碳 (NC-800) 的氮气吸脱附曲线; (b) 为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800) 的室温磁滞回环曲线。

图5 (a) 本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800)、对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 以及对比例2中制得的氮掺杂多孔碳 (NC-800) 对盐酸四环素的吸附以及 (b) 降解效果图。

## 具体实施方式

[0031] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0032] 以下实施例中所采用的原料和仪器均为市售。以下实施例中,若无特别说明,所得数据均是三次以上重复实验的平均值。

[0033] 实施例1

[0034] 一种磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,包含磁性钴纳米颗粒和氮掺杂的多孔碳,所述磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料中。

[0035] 本实施例中,磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料的比表面积为  $335.52\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0036] 一种上述本实施例的钴离子掺杂金属有机骨架材料的制备方法,具体为以将六水合硝酸钴、二-甲基咪唑为原料,通过室温自结晶方法合成沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 并通过高温煅烧制得磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料,包括以下步骤:

[0037] (1) 按照六水合硝酸钴、二-甲基咪唑分别、甲醇的摩尔比为1:4:494,分别配制六水合硝酸钴溶液以及二-甲基咪唑溶液。将二-甲基咪唑溶液缓缓加入六水合硝酸钴溶液中并搅拌。其中,搅拌的转速为150r/min;搅拌的时间为20h。反应完成后,在转速为4000r/min下对得到的反应产物进行离心,所得离心产物采用甲醇洗涤4次,然后在60°C下真空干燥12h,得到紫色自牺牲模板(沸石咪唑骨架,ZIF-67)。

[0038] (2) 将步骤(1)中得到的ZIF-67置于充满氮气的管式炉内放入反应釜内中,煅烧反

应的起始温度为10℃~30℃,升温速率为5℃/min,在氮气氛围中加热到300℃并保温1h,再继续升温至800℃并保温2h,再自然冷却。将得到的黑色固体浸泡在去离子水中并振荡洗涤,再用商用磁铁将固体材料分离,重复三次。最后将洗涤后的材料置于真空干燥箱中60℃干燥10h,最终得到的产物命名为Co@NC-800。

[0039] 对比例1

[0040] 一种ZIF-67的制备方法,与实施例1中ZIF-67的制备方法相同。

[0041] 对比例2

[0042] 一种NC-800的制备方法。将实施例1中获得的Co@NC-800在氢氟酸(20% vol)中浸泡 24h用于去除其中的磁性钴纳米颗粒。浸泡完成后,在转速为4000r/min下对得到的反应产物进行离心,所得离心产物采用去离子水洗涤6次,然后在60℃下真空干燥12h,得到的黑色固体命名为NC-800。

[0043] 图1为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800)、对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 以及对比例2中制得的氮掺杂多孔碳 (NC-800) 的扫描电镜图,其中 (a) 为ZIF-67, (b) 为Co@NC-800, (c) 为NC-800。从图1可以看出,ZIF-67呈现出规则的菱形十二面体形貌,尺寸约为600nm。Co@NC-800继承了ZIF-67原有的菱形十二面体形貌且粒径基本没有改变,但是表面变得粗糙且向内凹陷。NC-800的形貌与Co@NC-800基本一致。

[0044] 图2为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800) 和对比例1~2中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 和氮掺杂多孔碳 (NC-800) 的X射线衍射图谱。如图2所示,所制备的ZIF-67与ZIF-67标准卡片峰形一致,说明ZIF-67 成功合成。Co@NC-800已经没有ZIF-8的特征峰,在44.216°、51.522°以及75.853°处有三个峰,分别对应于金属Co (PDF#15-0806) 的 (111)、(200) 以及 (220) 晶面,说明氮气中煅烧后生成了钴纳米颗粒。ZIF-67在氮气氛围中煅烧,钴金属中心脱落并团聚生成钴纳米颗粒。与此同时,二-甲基咪唑配体逐渐转化为氮掺杂的多孔碳框架并向中间凹陷,生成氮掺杂多孔碳包裹的钴纳米颗粒结构。NC-800中金属钴的峰基本消失,说明氢氟酸可以去除其中的钴纳米颗粒。

[0045] 图3为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800) 以及对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 的X射线光电子能谱图。其中, (a) 为总谱图, (b) 为Co2p, (c) 为C1s, (d) 为N1s。由图3可知,C、N、Co元素都存在于Co@NC-800和ZIF-67材料的表面。Co2p图谱可以划分为四个显著的峰 (Co<sup>3+</sup>-O/N、Co<sup>2+</sup>-O/N、Co<sup>0</sup>以及伴峰)。相比ZIF-67,Co@NC-800中Co<sup>0</sup>的相对含量显著增加,说明煅烧后的Co@NC-800含有大量的Co<sup>0</sup>。此外,相比ZIF-67,Co@NC-800中Co2p峰以及C1s峰向低结合能部分偏移说明Co元素和C元素的电荷密度增加且Co元素和C元素的平均价态降低。与此同时,相较于ZIF-67,N1s峰向高结合能部分偏移。因此,生成Co@NC-800的过程中,C、N以及Co元素之间发生了电子转移。

[0046] 图4为 (a) 为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800)、对比例1中制得的沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 以及对比例2中制得的氮掺杂多孔碳 (NC-800) 的氮气吸脱附曲线; (b) 为本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料 (Co@NC-800) 的室温磁滞回环曲线。氮气吸脱附曲线可知,ZIF-67和Co@NC-

800呈现出I类吸附曲线,说明材料为微孔结构且Co@NC-800继承了ZIF-67原有的孔结构。此外,NC-800的氮气吸附曲线中出现了回滞环,呈现出IV类吸附曲线,说明材料中存在介孔。氢氟酸去除Co@NC-800中的钴纳米颗粒的同时带来了尺寸较大的介孔。ZIF-67、NC-800以及Co@NC-800的比表面积分别为 $2169.78\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ 、 $453.22\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ 和 $335.52\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ 。煅烧后的Co@NC-800仍具有较高的比表面积,有利于非均相催化中与污染物分子的接触以及传质过程。此外,利用振动样品磁强计测试了Co@NC-800在室温下的磁性能。Co@NC-800的磁化饱和值( $M_s$ )为 $53.38\text{emu/g}$ ,得到的Co@NC-800表现为滞后行为,矫顽力为 $49.650\text{e}$ 。因此,Co@NC-800在磁场下可以很好地被吸引并分离。

#### [0047] 实施例2

[0048] 考察磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料(Co@NC-800)、沸石咪唑骨架(ZIF-67)以及氮掺杂多孔碳(NC-800)对盐酸四环素废水的处理效果,包括以下步骤:

[0049] 称取Co@NC-800(实施例1)、ZIF-67(对比例1)以及NC-800(对比例2),各20mg,分别添加到100mL、浓度为30mg/L的盐酸四环素废水中,在暗处、转速为300r/min的条件下振荡0.5h,达到吸附平衡然后分别加入30mg过硫酸盐(PMS),继续振荡0.5h,完成对四环素的处理。为了对比,30mg/L的盐酸四环素废水(不加入催化材料)作为空白组跟以上几组反应同时进行。

[0050] 其中,达到吸附平衡后,取4mL样品,并将样品进行离心。取离心所得上层清液通过紫外可见分光光度计测定吸光度,确定对四环素的吸附去除率,从而得到不同材料对四环素的吸附效果,结果如图5所示。

[0051] 在催化反应过程中,每隔一段时间(光催化反应进行0min、1min、3min、5min、10min、20min、30min)取4mL样品,并将样品进行离心。取离心所得上层清液通过紫外可见分光光度计测定吸光度,以吸附平衡的时间为原点,确定对四环素的光催化去除率,从而得到不同材料对四环素的光催化效果,结果如图5b所示。

[0052] 图5本发明实施例1中制得的磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料(Co@NC-800)、对比例1中制得的沸石咪唑骨架(ZIF-67)以及对比例2中制得的氮掺杂多孔碳(NC-800)对盐酸四环素的吸附(a)以及降解(b)效果图。由图5a可知,Co@NC-800、ZIF-67以NC-800对盐酸四环素几乎没有吸附效果。如图5b所示,由于在空白组中,没有加入催化剂的情况下,盐酸四环素溶液很稳定,不会自行分解。而在NC-800/PMS和Co@NC-800/PMS体系中,盐酸四环素的去除很明显。Co@NC-800/PMS体系对盐酸四环素去除效率很高,仅五分钟基本可以将盐酸四环素降解完全。因此,本实施例1中合成的Co@NC-800对过硫酸盐的催化活性最高,对盐酸四环素的去除效果最好。

#### [0053] 实施例3

[0054] 考察磁性钴纳米颗粒限域于氮掺杂的多孔碳材料(Co@NC-800)以及沸石咪唑骨架(ZIF-67)的水稳定性,包括以下步骤:

[0055] 称取Co@NC-800(实施例1)以及ZIF-67(对比例1)各20mg,分别添加到100mL去离子水中,浸泡24h。取4mL样品离心并取出上清液,通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对水体中钴离子浸出含量进行测试。ZIF-67和Co@NC-800的钴离子浸出分别为 $3.524\text{mg/L}$ 和 $0.021\text{mg/L}$ 。因此,钴纳米颗粒在Co@NC-800中得到了很好的限制,而Co的浸出可以忽略不计。相较于ZIF-67,Co@NC-800的水稳定性大大提高,使得Co@NC-800催化剂在水处理方面具

有广泛的应用前景。

[0056] 以上实施例仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例。凡属于本发明思路下的技术方案均属于本发明的保护范围。应该指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下的改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



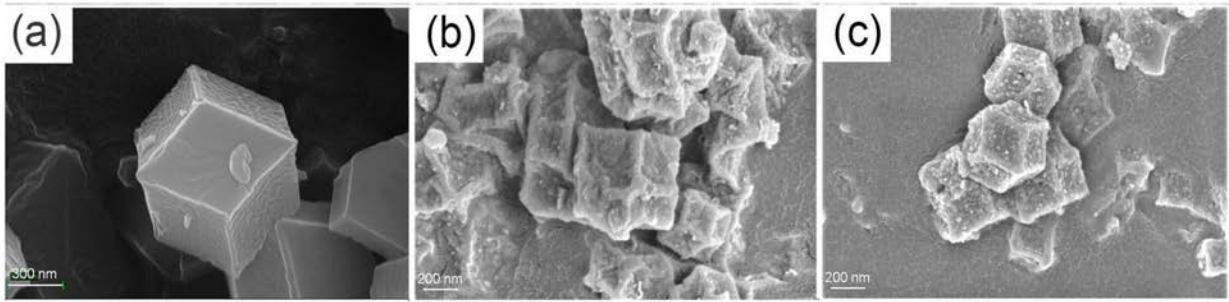


图1

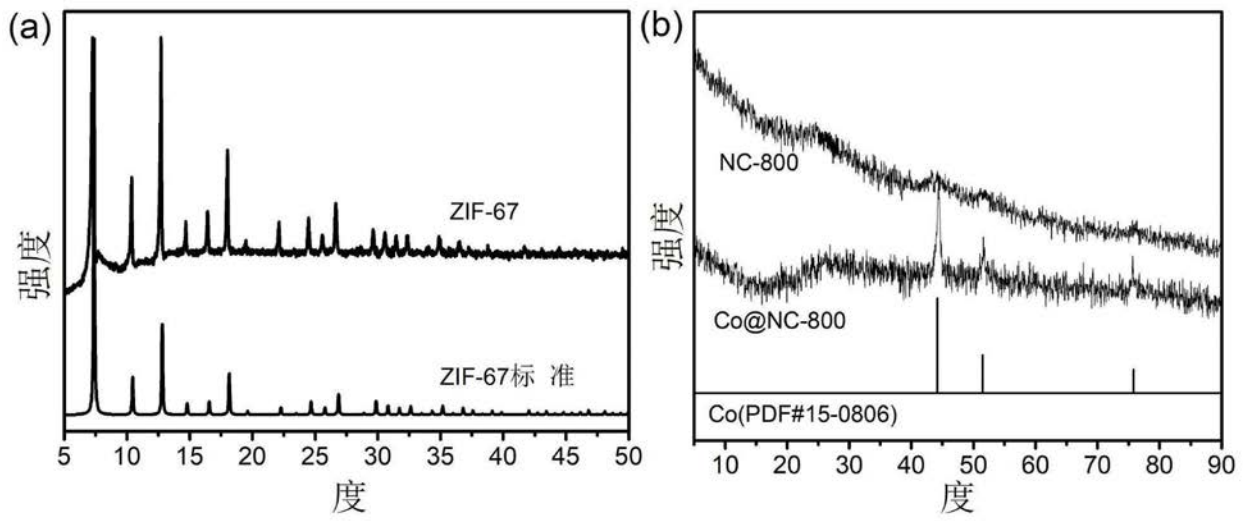


图2

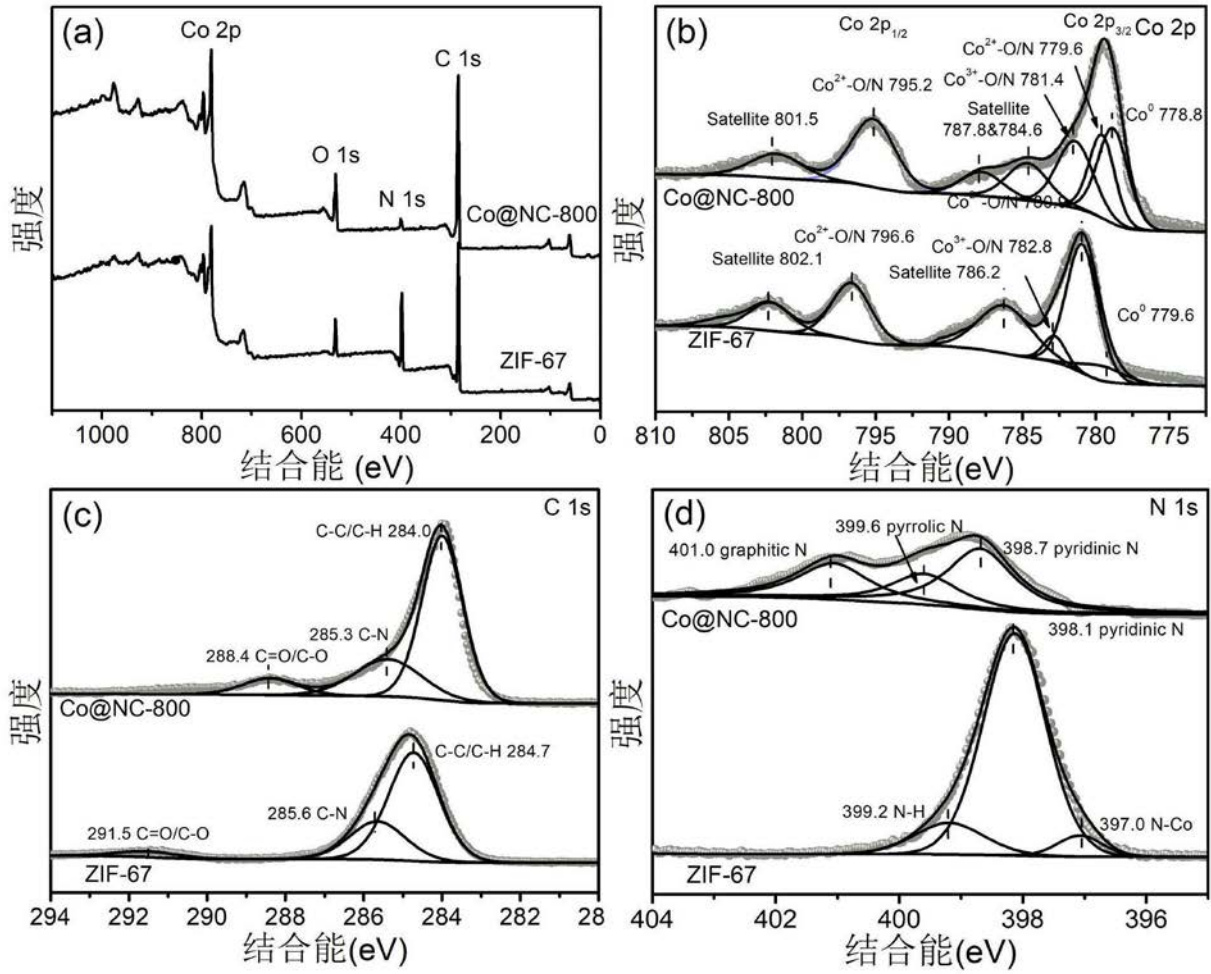


图3

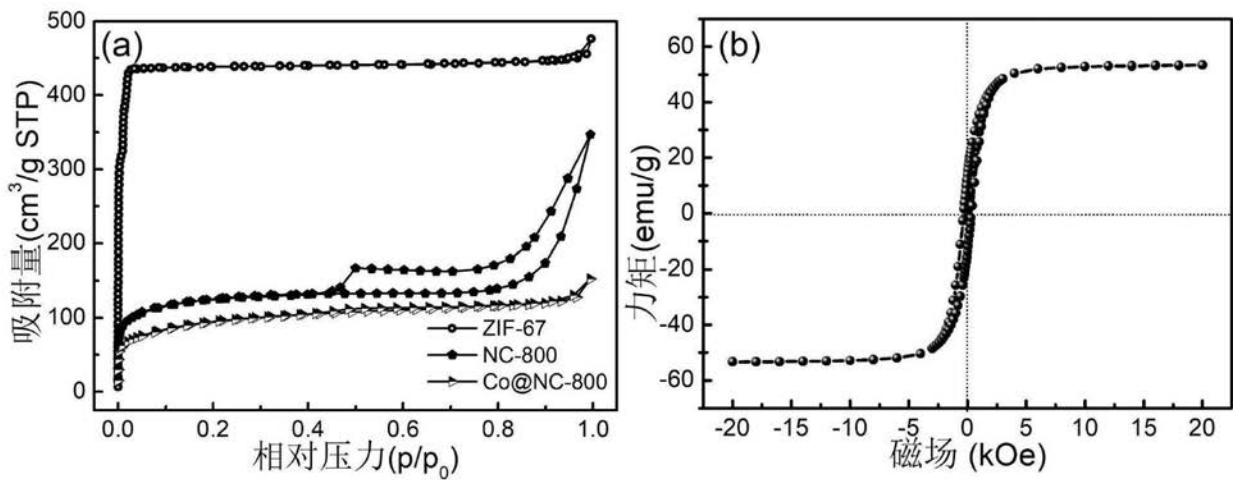


图4

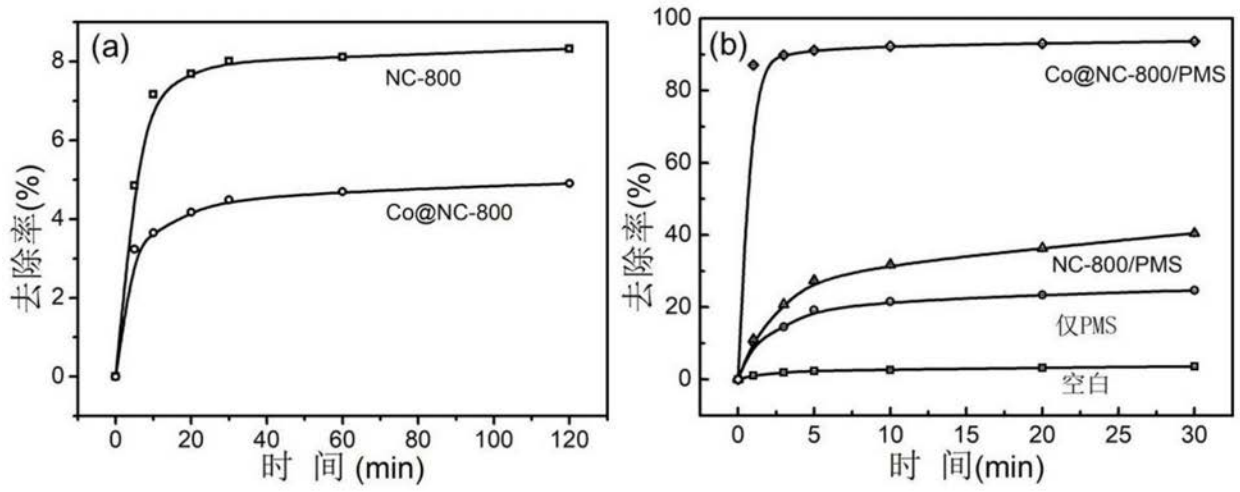


图5